

## Katalysator zur Carbonylierung von Oxiranen

;AP20 Rec'd PCT/PTO 20 JUL 2006

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft die Herstellung von Enantiomeren-angereicherten Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, ein entsprechendes Katalysatorsystem, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

10 Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung von Enantiomeren-angereicherten Vierring-Lactongemischen, ausgehend von racemischen Epoxiden durch katalytische Carbonylierung. Die Katalyse wird durch ein Katalysatorsystem aus drei Komponenten erreicht. Das optisch angereicherte Gemisch von R- und S-Lactonen kann zu einem bioabbaubaren Polyester umgesetzt werden.

15 Lactone sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern, wie es beispielsweise in EP-A 0 688 806 beschrieben ist. Diese Polyester finden vielfältige Anwendung, beispielsweise als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff.

20 Die Eigenschaften derartiger  $\beta$ -Alkylhydroxyalkanoatpolyester hängen stark von der Stereoregularität ab. So ist beispielsweise ataktisches Polyhydroxybutyrat (PHB) ein zähflüssiges Öl, und isotaktisches PHB ist ein Feststoff mit Werkstoffcharakter. Isotaktisches PHB kann ausgehend von enantiomerenreinem Butyrolacton erhalten werden.

25 Enantiomerenreines Butyrolacton kann entweder durch eine aufwendige organische Synthese unter Verwendung von Schutzgruppen oder auf biochemischem Wege hergestellt werden. Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen ist jedoch, insbesondere für großtechnische Anwendungen, sehr komplex und kostenintensiv. Zudem ist auch die Aufreinigung mit hohem Aufwand verbunden.

30 Darüber hinaus ist die Verarbeitung von rein isotaktischem PHB mittels Spritzguss problematisch, da die Zersetzungstemperatur sehr nah am Schmelzpunkt liegt. Außerdem ist rein isotaktisches PHB spröde. Ein besser verarbeitbares und zäheres PHB ist nicht rein isotaktisch, sondern weist auch Anteile ataktischer Strukturelemente auf. Ein

35 derartiges PHB kann aus Gemischen von R- und S-Butyrolactonen durch Polymerisation gewonnen werden. Daher ist es wünschenswert, Lactongemische herzustellen, die einen Überschuss an einem Enantiomer gegenüber dem anderen Enantiomer aufwei-

sen. Die Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von einfachen und substituierten Oxiranen ist an sich bekannt. Oft sind die Produkte nicht die erwünschten Lactone, oder die Reaktionsführung oder die Ausgangsstoffe lassen eine effiziente Herstellung oder Isolierung von Lactonen nicht zu. Häufig sind dabei die Verbindungen nur durch aufwendige und kostenintensive Synthesen zugänglich.

5 In der JP-A-09 169 753 ist die Carbonylierung von Epoxiden zu Lactonen in einem Durchlaufreaktor an  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  als Katalysator beschrieben. Die Umsätze betragen nur 30%. Dies bedeutet, dass zum Erreichen einer hohen Ausbeute und Reinheit des Lactons eine Trennungs- und Rückführungseinrichtung benötigt wird.

10 GB-A-1,020,575 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren von  $\beta$ -Lactonen. Kohlenmonoxid und ein 1,2-Epoxid werden zur Bildung eines  $\beta$ -Lactons als Zwischenprodukt umgesetzt. Dabei wird Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator eingesetzt. Zu-  
15 dem kann ein Promoter eingesetzt werden, der ausgewählt ist aus Metallhalogeniden wie Kaliumiodid und quarternären Ammoniumhalogeniden wie Tetraethylammoniumbromid. Die Ausbeuten an Lacton betragen jedoch weniger als 10%, die Hauptfrak-  
tionen der Produkte sind Polyhydroxypropionester. Zudem wird die Reaktion in einer komplizierten Weise mit mehreren Druckstufen gefahren.

20 EP-B-0 577 206 betrifft die Carbonylierung von Epoxiden an einem Katalysatorsystem aus einer Cobaltquelle und einer Hydroxy-substituierten Pyridinverbindung, insbesondere 3-Hydroxypyridin oder 4-Hydroxypyridin. Die Carbonylierung wird vorzugsweise in Gegenwart einer Hydroxyverbindung wie Wasser oder Alkoholen durchgeführt. Die  
25 Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren sind relativ niedrig, und eine Isolierung der Lactone wird nicht beschrieben. Es wurde ferner beobachtet, dass nach Beenden der Carbonylierung eine Veränderung im Reaktionsgemisch eintritt. Innerhalb von 24 Stunden findet eine Polymerisation des Lactons statt. Hieraus ergibt sich, dass das Lacton in dem Reaktionsgemisch nicht unreakтив ist. Es ist auch bekannt, dass Lactone  
30 unter dem Einfluss von Pyridinen polymerisiert werden können.

Chemistry Letters 1980, Seiten 1549 bis 1552 betrifft die Umsetzung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid an einem Rhodiumkomplex als Katalysator. Die Ausbeuten betragen maximal 70%.

35 In J. Org. Chem. 2001, 66, Seiten 5424 bis 5426 ist die Synthese von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden an Cobalt und Lewissäure-Katalysatoren beschrieben. Als Katalysator wird ein System aus  $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{BF}_3 \text{Et}_2\text{O}$  eingesetzt.

Die Ausbeuten liegen zwischen 7 und 86%. Die Reaktionsdauer beträgt jedoch 7 bis 24 Stunden, und der Einsatz von großen Katalysatormengen ist notwendig.

In J. Am. Chem. Soc. 124, No. 7, 2002, Seiten 1174 bis 1175 ist die Herstellung von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden beschrieben. Als Katalysator wird ein Gemisch aus Aluminiumsalzen und einem Tetracarbonylcobaltat eingesetzt. Ein Gemisch von Lactonen mit einem Überschuss eines Enantiomers wurde nicht erhalten.

In J. Org. Chem. 1999, 64, Seiten 2164 bis 2165 ist die Herstellung von chiralen Epoxiden und Hydroxyalkoholen ausgehend von racemischen Epoxiden mit einem chiralen Co(salen)(N,N-bis-[3,5-di-t-Butylsalicylidene]-1,2-diaminocyclohexan) beschrieben. In einem anschließenden Schritt werden die Epoxide mittels Dicobaltooctacarbonyl mit einem Gemisch aus Co/H<sub>2</sub> und Propanolen zu chiralen Acetalen umgesetzt. Für die Herstellung von carbonylierten Verbindungen auf der Basis von Epoxiden sind somit zwei Schritte notwendig. Dies ist aufwendig, liefert kein Lacton, und zudem geht die Hälfte des racemischen Oxirans verloren.

Die WO 03/050154 betrifft die Verwendung von Verbindungen bestehend aus kationischen Lewissäuren und anionischen Metallcarbonylverbindungen zur Carbonylierung von Epoxiden. Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen ist jedoch kompliziert und für eine großtechnische Anwendung weniger geeignet. Ein enantiomerenangereichertes Gemisch von Lactonen ausgehend von racemischen Epoxiden wurde nicht erhalten.

In M. Allmendiger, Dissertation, Univ. Ulm, 2003, Seiten 109 bis 115, wird die Herstellung von Enantiomeren-angereicherten Vierring-Lactongemischen beschrieben. Für die asymmetrische Carbonylierung wird eine Kombination eines Übergangsmetallkomplexes und einer chiralen Lewis-Säure verwendet. Als bevorzugte chirale Lewis-Säure wird ein Chrom-Salen-Komplex verwendet. Damit konnte ein Enantiomerenüberschuss von 14% erzielt werden. Des Weiteren wird beschrieben, dass eine Aluminium-Verbindung mit demselben Liganden keine Enantioselektivität erzielt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines unaufwendigen und effizienten Verfahrens zur Herstellung und Isolierung von optisch angereicherten  $\beta$ -Lactonen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus

a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente,

5

b) mindestens einer Metallverbindung B der allgemeinen Formel (I)



10 mit der Bedeutung

M Element der Gruppe 2, 3, 4, 12, 13

R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

X Anion

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht

x Zahl im Bereich von 0 bis n, und

20 c) mindestens einer organischen, chiralen Verbindung C, wobei die chirale Verbindung weniger als vier Koordinationsstellen aufweist,

eingesetzt wird.

25 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass ein Katalysatorsystem aus drei Komponenten, einem Carbonylierungskatalysator A, einer Metallverbindung B und einer chiralen Verbindung C bei der Carbonylierung von Oxiranen zu optisch angereicherten Lactonen führt.

30 Es wurde zudem gefunden, dass die Kombination der Carbonylierungskatalysatoren A mit den Metallverbindungen B und den chiralen Verbindungen C eine schonende Carbonylierung von Oxiranen zu Lactonen bei effizienter Katalyse erlaubt.

35 Die erhaltenen Lactone können vorteilhaft zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern eingesetzt werden, wobei die Polyester als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff verwendet werden können.

Im erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystem liegen die Komponenten A, B und C vorzugsweise in einem Verhältnis von 1 : 0.1 : 0.1 bis 1 : 100 : 100, besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 bis 1 : 10 : 100, ganz besonders bevorzugt von 1 : 2 : 2 bis 1 : 10 : 20 vor.

5

Grundsätzlich kommen als Carbonylierungskatalysator A alle Komplexverbindungen auf der Basis der Metalle der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente in Frage. Geeignete Metalle sind zum Beispiel Vanadium, Ruthenium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Osmium, Cobalt, Iridium, Rhodium und Nickel.

10 Solche Komplexe könnten auch *in situ* generiert werden, siehe EP-A 0 577 206. Besonders bevorzugt sind Re, Co, Ru, Rh, Fe, Ni, Mn, Mo, W oder Gemische davon, insbesondere Co.

15 Im neutralen Übergangsmetallkomplex (A) liegen die Liganden in der Regel als Neutralliganden vor. Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab und richtet sich nach der koordinativen Absättigung des Übergangsmetalls im Grundzustand. Geeignete Neutralliganden sind zum Beispiel der Kohlenmonoxid-, Nitro-, Nitroso-, Carbonat-, Ether-, Sulfoxid-, Amid-, Nitril-, Phosphit- oder Phosphinligand. Diese Liganden sind im Allgemeinen über ein freies Elektronenpaar koordinativ an das Übergangsmetall gebunden. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Es können in einer Übergangsmetallverbindung (A) auch unterschiedliche Liganden nebeneinander vorliegen, wie in  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ . Bevorzugt kommen als Übergangsmetallkomplexe (A)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  oder deren Mischungen in Frage.

20 Besonders bevorzugt sind  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , insbesondere  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Es können auch Mischungen unterschiedlicher Neutralkomplexe verwendet werden.

30 Die Herstellung der neutralen Übergangsmetallkomplexe A ist dem Fachmann im Allgemeinen bekannt und findet sich zum Beispiel bei F.G. Stone, E.W. Abel und G.Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry - The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1982, zum Beispiel in Vol. 5, beschrieben. Im Übrigen sind solche Komplexe auch kommerziell erhältlich.

Unter Übergangsmetallkomplexverbindungen (A) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche Verbindungen zu verstehen, in denen mindestens ein Zentralmetall

oder eine Ligandeneinheit über eine negative Formalladung verfügt. Geeignete anionische Übergangsmetallverbindungen (A) verfügen über ein Zentralmetall aus den Gruppen 5 bis 11, bevorzugt aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente. Als Metalle kommen beispielsweise Cobalt, Eisen, Rhodium und Ruthenium in Frage.

5 Besonders bevorzugt kommen Übergangsmetalle (A) auf der Basis der Metalle Cobalt, Ruthenium und Rhodium zum Einsatz. Es können ein- oder mehrkernige Komplexe A verwendet werden.

Im anionischen Übergangsmetallkomplex A liegen die Liganden üblicherweise auch als

10 Neutralliganden vor. Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab und richtet sich nach der koordinativen Absättigung des Übergangsmetalls im Grundzustand. Geeignete Neutralliganden sind zum Beispiel der Kohlenmonoxid-, Nitro-, Nitroso-, Carbonat-, Ether-, Sulfoxid-, Amid-, Nitril-, Phosphit- oder Phosphinligand. Diese Liganden sind im Allgemeinen über ein freies Elektronenpaar koordinativ an das Übergangsmetall gebunden. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Es können in einer anionischen Übergangsmetallverbindung A auch unterschiedliche Liganden nebeneinander vorliegen, zum Beispiel wie bei  $[P(Ph)_3]Co(-1)(CO)_3$ ,  $[P(Me_2Ph)]Co(-1)(CO)_3$ ,  $Co(-1)(CO)_3(CNPh)$ . Auch diese Verbindungen lassen sich *in situ* generieren.

20

Geeignete anionische Übergangsmetallkomplexverbindungen A fallen beispielsweise unter die folgende Formel (II)



25

in der die Variablen und Indizes die folgende Bedeutung haben:

$M_\beta$  Übergangsmetall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Cobalt und Rhodium, mit der Formalladung -1,

30

$L$   $PR_3$ ,  $P(OR)_3$ ,  $NR_3$ ,  $SR_2$ ,  $OR_2$ ,  $CO$ ,  $R-CN$ ,  $R-NO_2$ ,  $(RO)(R'O)C = O$ ,  $(R)(R')C = O$ ,  $(R)C = O(OR')$ , insbesondere  $CO$ ,

35

$M_\alpha$  Metall der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems der Elemente, Zn oder Hg, insbesondere Na, K, Cs, Mg, Ca, Zn und Hg, Bis(triarylphosphin)iminium, Trityl oder  $T(R)_4$  mit

$T$  N, P oder As, insbesondere N,

R, R' unabhängig H, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl,

n, m 1 oder 2 und

5

| n x m.

Als Reste R, R' kommen zum Beispiel Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl oder n- oder i-Pentyl,

10 C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil wie Benzyl in Frage. Geeignete aromatische Reste umfassen auch Heterocyclen und stellen zum Beispiel fünf- oder sechsgliedrige Monocyclen wie Pyridyl und Phenyl, sowie annellierte Systeme wie Anthracen dar.

15 Unter den nichtmetallischen Kationen M sind Tetraphenyl-, Tetramethyl-, Tetraethyl- und Tetra-n-butylammonium, - phosphonium und -arsenium sowie Bis(triarylphosphin)iminium bevorzugt. Besonders geeignete Arylreste im Bis(triarylphosphin)iminium-Kation sind Phenyl und Naphthyl, wobei Bis(triphenylphosphin)iminium bevorzugt ist.

20

Als metallische Kationen M<sub>α</sub> kommen u.a. Alkali- und Erdalkalikationen in Betracht. Bevorzugt wird auf Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium zurückgegriffen.

Vorteilhafterweise greift man auf anionische Übergangsmetallkomplexe A, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Li[Co(CO)<sub>4</sub>], Na[Co(CO)<sub>4</sub>], K[Co(CO)<sub>4</sub>], Cs[Co(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)[Co(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)[Co(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)[Co(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[Co(CO)<sub>4</sub>], Li[Rh(CO)<sub>4</sub>], Na[Rh(CO)<sub>4</sub>], K[Rh(CO)<sub>4</sub>], Cs[Rh(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)[Rh(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)[Rh(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)[Rh(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[Rh(CO)<sub>4</sub>], Li[Ir(CO)<sub>4</sub>], Na[Ir(CO)<sub>4</sub>], K[Ir(CO)<sub>4</sub>], Cs[Ir(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)[Ir(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)[Ir(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)[Ir(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[Ir(CO)<sub>4</sub>], Li<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], 30 Na<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], K<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], Cs<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (PPN)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[HFe(CO)<sub>4</sub>] und (PPN)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] mit R in der Bedeutung von Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Phenyl oder Benzyl, zurück.

35 Unter den anionischen Komplexen A mit Cobalt in der Oxidationsstufe -1 sind Tetraphenylphosphonium-, Tetraphenylarsenium-, Tetraphenylammonium-, Tetraethylphosphonium-, Tetraethylarsenium- und Tetraethylammoniumtetracarbonylcobaltat sowie Natriumtetracarbonylcobaltat besonders bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen an anionischen und/oder neutralen Übergangsmetallkomplexen A eingesetzt werden.

5 Die Herstellung anionischer Übergangsmetallkomplexverbindungen ist dem Fachmann im Allgemeinen bekannt. Geeignete Herstellverfahren finden sich zum Beispiel bei F.G. Stone, E.W. Abel und G. Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry - The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds", Pergamon, Oxford, 1982 und F.G. Stone, E.W. Abel und G. Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry II - A Review of the Literature 1982 - 1994", Pergamon Press, Oxford, zum Beispiel in Vol. 8, beschrieben. Im Übrigen sind solche Komplexe auch kommerziell erhältlich.

10

15 Das molare Verhältnis von anionischem Komplex oder Neutralkomplex (A) im Reaktionsgemisch liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 100, bevorzugt von 0,1 bis 50, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Oxiranmenge.

20 Die Komponente A wird so ausgewählt, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Carbonylverbindung vorliegt.

In der Metallverbindung B der allgemeinen Formel (I)



25 ist M vorzugsweise ein Element der Gruppe 2, 3, 4, 12 oder 13. Besonders bevorzugt ist M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Mg, Zn, Ti, Zr und Sn. Ganz besonders bevorzugt ist M Al.

30 R ist vorzugsweise Wasserstoff oder C<sub>1-32</sub>-Alkyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl oder C<sub>7-20</sub>-Alkaryl, wobei außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können. R ist vorzugsweise Wasserstoff oder eine monoanionische Hydrocarbylgruppe, beispielsweise C<sub>1-32</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentadienyl oder Cyclohexyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl, z.B. Benzyl (bevorzugte Hydrocarbylgruppe ist Alkyl, besonders bevorzugte Hydrocarbylgruppen sind Methyl oder Ethyl),

35

X ist vorzugsweise ein Anion, wie Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C<sub>1-32</sub>-Alkoxid, Amid; bevorzugte Anionen sind Cl, Br, I oder Alkoxid, besonders bevorzugt sind Chlorid oder C<sub>1-12</sub>-Alkoxid,

5 wobei n dem Oxidationszustand OZ bzw. der Wertigkeit des Metalls entspricht, x kleiner ist oder den gleichen Wert wie n hat und nicht negativ ist (Für jeden Oxidligand gilt x = x + 1).

Vorzugsweise ist die Metallverbindung B AIX<sub>x</sub>R<sub>3-x</sub> mit x Zahl von 0 bis 3 und R C<sub>1-6</sub>-Alkyl. Die Zahlen n und x können dabei ganze oder gebrochene Zahlenwerte darstellen. Gebrochene Zahlenwerte können sich bei einem Gemisch entsprechender Verbindungen ergeben.

Besonders bevorzugt ist die Komponente B eine Aluminiumalkyl- oder Aluminiumalkylhalogenid-Verbindung.

Gegebenenfalls kann Komponente A oder B auch einen neutralen Donor L in der Koordinationssphäre binden. Donor L ist im Allgemeinen eine neutrale Verbindung mit Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphoratomen, wie Ether, Carbonate, Ketone, Sulfoxide, 20 Amine, Amide, Phosphane, Nitro- oder Nitril- etc. Funktionalitäten. Donor L kann auch ein Olefin oder Aromat sein.

Die Komponente C ist eine organische, chirale Verbindung, die weniger als 4 Koordinationsstellen aufweist.

25 Vorzugsweise ist die Komponente C eine metallfreie organische, chirale Verbindung.

Vorzugsweise ist die Komponente C eine niedermolekulare organische, chirale Verbindung mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen.

30 Vorzugsweise ist die Komponente C eine organische, chirale Verbindung, deren Schmelz- bzw. Siedepunkt bei > 20°C liegt.

Vorzugsweise ist die Komponente C eine organische, chirale Verbindung, die Heteroatome, wie z.B. N, O, S, P, Halogene enthält.

35 Bevorzugt werden als Komponente C chirale Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Oxazolinen, Iminen, Aminen, Alkoholen, Carbonsäuren und Aminosäuren, eingesetzt.

Besonders bevorzugt ist die Komponente C eine Bisoxazolinverbindung oder ein chiraler Alkohol, oder sie enthält einen chiralen Alkohol.

5 Ganz besonders bevorzugt werden 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-2-oxazolin, 2,2'-Methylen-bis[(R)-4-phenyl]-2-oxazolin, (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril, Menthol, (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol eingesetzt.

Die erfindungsgemäß als Komponente C einsetzbaren Verbindungen sind kommerziell  
10 erhältlich oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

Selbstverständlich können auch Mischungen von mehreren unterschiedlichen Komponenten A und/oder B und/oder C als Katalysatorsystem benutzt werden.

15 Besonders bevorzugt ist eine Kombination, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-2-oxazolin,
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Trimethylaluminium und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-2-oxazolin,
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Monomethylaluminiumdichlorid und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-2-oxazolin,
- Dicobaltatoctacarbonyl mit Trimethylaluminium und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-2-oxazolin,
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril,
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Monomethylaluminiumdichlorid und (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril,
- Dicobaltatoctacarbonyl mit Trimethylaluminium und (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril,
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und Menthol,
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Trimethylaluminium und Menthol, sowie
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol.

35

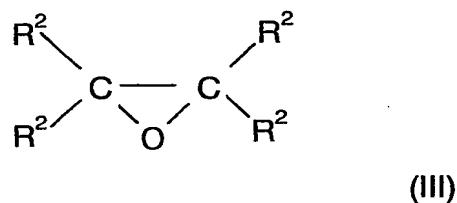
Die Carbonylierung wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Allerdings wird auch bei einem Kohlenmonoxiddruck von einer Atmosphäre Produktbildung beobachtet. Der Druck wird im Allgemeinen generiert

durch CO-Gas. Dieser Druck kann in bestimmten Fällen auch partial durch ein inertes Medium wie Argon, Stickstoff generiert werden. Die Drücke liegen dabei zwischen 1 und 250 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 bar. Die Reaktion kann allgemein bei Temperaturen zwischen -10 und 200°C 5 durchgeführt werden. Die bevorzugte Temperatur liegt zwischen 20 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 110°C.

Die Carbonylierung von Epoxiden kann sowohl absatzweise als auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Sie kann sowohl in der Gasphase als auch in 10 einem inerten Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dieses Medium ist im Allgemeinen eine Flüssigkeit. Diese sind übliche Lösungsmittel wie Ether, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Octan, Isopar, Benzol, Toluol, Xylol, Decalin; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlorethan, Dichlorbenzol oder polare Lösungsmittel wie DMF, DMSO, Ester, Nitrile, Nitroverbindungen, Ketone oder so genannte ionische Flüssigkeiten. Bevorzugte Lösungsmittel sind DME, Diglyme, Dichlormethan. Auch kann das Oxiran als 15 Reaktionsmedium verwendet werden.

Zur weiteren Aktivierung des Katalysatorsystems können Donorliganden hinzugegeben 20 werden, wie Phosphane oder Nitrile. Indem man die Katalysatorkomponenten (z.B. Cobalt-, Alkylverbindung und chirale Verbindung) auf ein partikuläres Trägermaterial, z.B. Silica oder Aluminiumoxid aufbringt, ist auch eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung im Sinne einer Gasphasencarbonylierung möglich.

25 Als Oxiranverbindungen sind Ethylenoxid sowie substituierte Epoxide geeignet. Hierbei handelt es sich üblicherweise um solche Verbindungen, die unter die folgende allgemeine Formel (III) fallen:



30

Darin bedeuten die Reste R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitrogruppe -NO<sub>2</sub>, Cyanogruppe -CN, Estergruppe -COOR<sup>3</sup> oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, die substituiert sein kann. In einer Verbindung der all-

gemeinen Formel (III) können die Reste R<sup>2</sup> vollständig oder teilweise übereinstimmen oder auch vier unterschiedliche Reste darstellen. R<sup>3</sup> kann C<sub>1-12</sub>-Alkyl, Aryl sein.

Bevorzugt wird auf geminal substituierte Epoxide, besonders bevorzugt auf ausschließlich in 1-Position substituierte Epoxide zurückgegriffen.

Geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise C<sub>1-32</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl, z.B. Benzyl. Dabei können zwei Reste R<sup>2</sup>, falls sie sich an verschiedenen C-Atomen der Epoxygruppe befinden, miteinander verbrückt sein und so eine C<sub>3-20</sub>-Cycloalkylengruppe bilden.

Als Substituenten, mit denen die C<sub>1-32</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie auch vorstehend R substituiert sein kann, kommen insbesondere folgende Gruppen in Betracht: Halogen, Cyano, Nitro, Thioalkyl, tert.-Amino, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Carbonyldioxyalkyl, Carbonyldioxyaryl, Carbonyldioxyarylalkyl, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Alkylsulfinyl, Arylsulfinyl, Arylalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und Arylalkylsulfonyl.

Bevorzugt verwendet man als Oxiranverbindung Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1-Butenoxid, BuO), Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid (CHO), Cycloheptenoxid, 2,3-Epoxypropylphenylether, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, i-Butenoxid (IBO), Styroloxid oder Acryloxide. Besonders bevorzugt verwendet man Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid oder i-Butenoxid, ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Oxiranverbindungen können z.B. über dem Fachmann bekannte Epoxidierungen von endständigen Olefinen gewonnen werden.

Als Verbindungen mit endständiger Doppelbindung kommen grundsätzlich alle Olefine dieser Verbindungsklasse in Betracht, z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen.

Im Allgemeinen geht man bei der Reaktionsführung so vor, dass zunächst die Komponenten A, B und C einzeln, gleichzeitig oder vorgemischt, gegebenenfalls unter Kühlung, in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Auch die Oxiranverbindung kann gege-

benenfalls bereits der Lösung/Suspension der Katalysatorkomponenten beigemengt werden, bevor diese in das Reaktionsgefäß überführt wird. Des Weiteren kann die Oxiranverbindung auch direkt in das Reaktionsgefäß eingebracht werden. Bevorzugt wird die Carbonylierung unter inerten Bedingungen, d.h. in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luft, durchgeführt.

Abbruch, Trennung und Aufreinigung der Lactone können nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden. Beispielsweise lässt sich das Lacton durch Destillation oder Kristallisation auf einfache Weise isolieren.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich ausgehend von Racematen von Oxiranverbindungen entsprechende enantiomerenangereicherte 3-Hydroxypropionsäurelactone erhalten. Werden in optisch angereicherter Form vorliegende Oxiranverbindungen eingesetzt, gelangt man zu Lactonen, wobei der Grad an optischer Reinheit dieser Lactone höher liegt als der Grad der optischen Reinheit des Oxirans, welches als Edukt diente. Ausgehend von so hergestellten Lactonen lässt sich das thermoplastische Eigenschaftsprofil der biologisch abbaubaren Polymerklasse herstellen, dessen Eigenschaften sehr einfach und gezielt für gewünschte Anwendungen eingestellt werden können.

20

Die Vorteile der Erfindung zeigen sich in der einfachen Fahrweise, sowie in der hohen Aktivität und Produktivität der Carbonylierungskatalyse und der kommerziell erhältlichen Katalysatorkomponenten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystems durch Vermischen der Komponenten A, B und C.

Ferner betrifft die Erfindung den Katalysator selber sowie die Verwendung des Katalysators in Carbonylierungsreaktionen.

### 30    **Beispiele:**

Zur Carbonylierung wurden die entsprechende Cobaltverbindung A, die Metallverbindung B und die organische, chirale Verbindung C in einem Parr Stahlautoklaven vorgelegt und in Diglyme gelöst. Anschließend wurde das Oxiran zugegeben. Es wurde ein Kohlenstoffmonoxid-Druck von 60 bar angelegt und bei 80°C 6h gerührt. Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch Gaschromatographie an chiraler stationärer Phase bestimmt.

## Ergebnisse

| Nr. | A [mmol]                                     | B [mmol]                          | C [mmol]   | $\Delta p$<br>[bar] | Umsatz<br>in BL [%] | ee [%,<br>conf] |
|-----|--|-----------------------------------|--|---------------------|---------------------|-----------------|
| 1   | 0.02 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.06 mmol<br>Me <sub>2</sub> AlCl | 0.06 mmol 2,2'-Methylen-<br>bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-<br>2-oxazolin                                   | 5                   | 6                   | 1.6, S          |
| 2   | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>Me <sub>2</sub> AlCl | 0.09 mmol 2,2'-Methylen-<br>bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-<br>2-oxazolin                                   | 5                   | 4                   | 1.0 S           |
| 3   | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>Me <sub>3</sub> Al   | 0.09 mmol 2,2'-Methylen-<br>bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-<br>2-oxazolin                                   | 7                   | 6                   | 4.4, R          |
| 4   | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>MeAlCl <sub>2</sub>  | 0.09 mmol 2,2'-Methylen-<br>bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-<br>2-oxazolin                                   | 2                   | 3                   | 1.4, S          |
| 5   | 0.03 mmol<br>Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> | 0.09 mmol<br>Me <sub>3</sub> Al   | 0.09 mmol 2,2'-Methylen-<br>bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl]-<br>2-oxazolin                                   | 5                   | 1                   | 10.0,<br>R      |
| 6   | 0.02 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.06 mmol<br>Me <sub>2</sub> AlCl | 0.06 mmol (+)-(4S)-Phenyl-<br>alpha-[(4S)-phenyl-<br>oxazolidin-2-yliden]-2-<br>oxazolin-2-acetonitril | 4                   | 4                   | 1.6, S          |
| 7   | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>MeAlCl <sub>2</sub>  | 0.09 mmol (+)-(4S)-Phenyl-<br>alpha-[(4S)-phenyl-<br>oxazolidin-2-yliden]-2-<br>oxazolin-2-acetonitril | 11                  | 7                   | 11.0,<br>S      |
| 8   | 0.03 mmol<br>Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> | 0.09 mmol<br>Me <sub>3</sub> Al   | 0.09 mmol (+)-(4S)-Phenyl-<br>alpha-[(4S)-phenyl-<br>oxazolidin-2-yliden]-2-<br>oxazolin-2-acetonitril | 33                  | 25                  | 2.8, S          |
| 9   | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>Me <sub>2</sub> AlCl | 0.09 mmol Menthol  | 14                  | 11                  | 1.0, S          |
| 10  | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>Me <sub>3</sub> Al   | 0.09 mmol Menthol  | 20                  | 18                  | 1.4, S          |
| 11  | 0.03 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.09 mmol<br>Me <sub>2</sub> AlCl | 0.18 mmol Menthol  | 17                  | 13                  | 1.4, S          |
| 12  | 0.02 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.06 mmol<br>Me <sub>3</sub> Al   | 0.18 mmol Menthol  | 3                   | 5                   | 6.8, S          |
| 13  | 0.02 mmol<br>NaCoCO <sub>4</sub>             | 0.06 mmol<br>Me <sub>2</sub> AlCl | 0.06 mmol (R)-(+)-1,1'-Bi-<br>2-naphthol   | 4                   | 4                   | 1.8, S          |

JAP20 Rec'd PCT/PTO 20 JUL 2006

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von  
5 Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente,

10 b) mindestens einer Metallverbindung B der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

15 M Element der Gruppe 2, 3, 4, 12, 13

R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

20 X Anion

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,

x Zahl im Bereich von 0 bis n, und

25 c) mindestens einer organischen, chiralen Verbindung C, wobei die chirale Verbindung weniger als 4 Koordinationsstellen aufweist,

eingesetzt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahren Enantiomeren-angereicherte Lactone erhalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A so gewählt ist, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt.

35 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) M Al, Mg, Zn, Ti, Zr oder Sn bedeutet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R Wasserstoff oder C<sub>1-32</sub>-Alkyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl oder C<sub>7-20</sub>-Alkaryl bedeutet, wobei außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können,  
und/oder X Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C<sub>1-32</sub>-Alkoxid oder Amid bedeutet.
10. 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B AlCl<sub>x</sub>R<sub>3-x</sub> mit x gleich 0 bis 3 und R C<sub>1-6</sub>-Alkyl ist.
15. 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente C eine Bisoxazolinverbindung ist und/oder mindestens einen chiralen Alkohol enthält.
20. 8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems durch Vermischen der Komponenten A, B und C gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 in beliebiger Reihenfolge.
9. Katalysatorsystem, enthaltend die Komponenten A, B, C, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert ist.
10. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 9 in Carbonylierungsreaktionen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000534

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D305/12 B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | <p>HINTERDING K ET AL: "Regioselective carbomethylation of chiral epoxides: a new route to enantiomerically pure beta-hydroxy esters"<br/>           JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,<br/>           vol. 64, no. 7,<br/>           11 March 1999 (1999-03-11), pages 2164-2165, XP002216881<br/>           ISSN: 0022-3263<br/>           cited in the application<br/>           the whole document</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-10                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search   | Date of mailing of the international search report |
| 22 June 2005  | 05/07/2005   |
| Name and mailing address of the ISA<br><br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Weisbrod, T              |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000534

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X        | LEE J T ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES BY THE REGIOSELECTIVE, COBALT AND LEWIS ACID CATALYZED CARBOXYLATION OF SIMPLE AND FUNCTIONALIZED EPOXIDE"<br>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,<br>vol. 66, no. 17, 2001, pages 5424-5426,<br>XP002258050<br>ISSN: 0022-3263<br>cited in the application<br>the whole document | 1-7, 10               |
| A        |  | 8, 9                  |
| A        | GETZLER Y D Y L ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES: A HIGHLY ACTIVE AND SELECTIVE CATALYST FOR EPOXIDE CARBOXYLATION"<br>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US,<br>vol. 124, no. 7, 2002, pages 1174-1175,<br>XP002258049<br>ISSN: 0002-7863<br>cited in the application<br>the whole document             | 1-10                  |
| A        | MAHADEVAN V ET AL: "'LEWIS ACID!+Co(CO)4!-' COMPLEXES: A VERSATILE CLASS OF CATALYSTS FOR CARBOXYLATIVE RING EXPANSION OF EPOXIDES AND AZIRIDINES"<br>ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY-VCH, WEINHEIM, DE,<br>vol. 41, no. 15, 2002, pages 2781-2784,<br>XP002258051<br>ISSN: 1433-7851<br>the whole document   | 1-10                  |
| A        | Allmedinger, M.: Multi-Site Catalysis - Novel Strategies to Biodegradable Polyesters from Epoxides/CO and Macrocyclic Complexes as Enzyme Models, Dissertation, Universität Ulm 2003.<br>XP002331887<br>cited in the application<br>Kapitel A5, Seiten A93 bis A121.   | 1-10                  |
|          |  | -/-                   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000534

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A        | MOLNAR F ET AL: "MULTISITE CATALYSIS: A MECHANISTIC STUDY OF BETA-LACTONE SYNTHESIS FROM EPOXIDES AND CO-INSIGHTS INTO A DIFFICULT CASE OF HOMOGENEOUS CATALYSIS"<br>CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US,<br>vol. 9, no. 6, 2003, pages 1273-1280,<br>XP002258052<br>ISSN: 0947-6539<br>das gesamte Dokument; insbesondere Seite 1277, Tabelle 7.<br>----- | 1-10                  |
| P,A      | WO 2004/012860 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>LUINSTRA, GERRIT; MOLNAR, FERENC; RIEGER,<br>BER) 12 February 2004 (2004-02-12)<br>Zusammenfassung, Ansprüche.<br>-----   | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000534

| Patent document cited in search report | Publication date    | Patent family member(s)      | Publication date         |
|--|---------------------|------------------------------|--------------------------|
| WO 2004012860 A                        | 12-02-2004 DE<br>WO | 10235317 A1<br>2004012860 A1 | 12-02-2004<br>12-02-2004 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000534

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07D305/12 B01J31/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr Anspruch Nr. |
|------------|--|-------------------|
| A          | HINTERDING K ET AL: "Regioselective carbomethoxylation of chiral epoxides: a new route to enantiomerically pure beta-hydroxy esters"<br>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,<br>Bd. 64, Nr. 7, 11. März 1999 (1999-03-11),<br>Seiten 2164-2165, XP002216881<br>ISSN: 0022-3263<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>-----<br>-/- | 1-10              |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Weisbrod, T

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000534

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                  |
|--|--|------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr Anspruch Nr |
| X  | LEE J T ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES BY THE REGIOSELECTIVE, COBALT AND LEWIS ACID CATALYZED CARBOXYLATION OF SIMPLE AND FUNCTIONALIZED EPOXIDE"<br>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,<br>Bd. 66, Nr. 17, 2001, Seiten 5424-5426,<br>XP002258050<br>ISSN: 0022-3263<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument ----- | 1-7, 10          |
| A  | GETZLER Y D Y L ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES: A HIGHLY ACTIVE AND SELECTIVE CATALYST FOR EPOXIDE CARBOXYLATION"<br>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US,<br>Bd. 124, Nr. 7, 2002, Seiten 1174-1175,<br>XP002258049<br>ISSN: 0002-7863<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument -----             | 8, 9             |
| A  | MAHADEVAN V ET AL: "'LEWIS ACID!+Co(CO)4!- COMPLEXES: A VERSATILE CLASS OF CATALYSTS FOR CARBOXYLATIVE RING EXPANSION OF EPOXIDES AND AZIRIDINES'" ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY-VCH, WEINHEIM, DE,<br>Bd. 41, Nr. 15, 2002, Seiten 2781-2784,<br>XP002258051<br>ISSN: 1433-7851<br>das ganze Dokument -----  | 1-10             |
| A  | Allmedinger, M.: Multi-Site Catalysis - Novel Strategies to Biodegradable Polyesters from Epoxides/CO and Macrocyclic Complexes as Enzyme Models, Dissertation, Universität Ulm 2003.<br>XP002331887<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Kapitel A5, Seiten A93 bis A121.<br>-----  | 1-10             |
|  | -/--   |                  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Sales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000534

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr |
|------------|---|-------------------|
| A          | MOLNAR F ET AL: "MULTISITE CATALYSIS: A MECHANISTIC STUDY OF BETA-LACTONE SYNTHESIS FROM EPOXIDES AND CO-INSIGHTS INTO A DIFFICULT CASE OF HOMOGENEOUS CATALYSIS"<br>CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US,<br>Bd. 9, Nr. 6, 2003, Seiten 1273-1280,<br>XP002258052<br>ISSN: 0947-6539<br>das gesamte Dokument; insbesondere Seite 1277, Tabelle 7.<br>----- | 1-10              |
| P,A        | WO 2004/012860 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>LUINSTRA, GERRIT; MOLNAR, FERENC; RIEGER,<br>BER) 12. Februar 2004 (2004-02-12)<br>Zusammenfassung, Ansprüche.<br>-----   | 1-10              |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat... des Aktenzeichen

**PCT/EP2005/000534**

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2004012860 A                                    | 12-02-2004 DE<br>WO           | 10235317 A1<br>2004012860 A1      | 12-02-2004<br>12-02-2004      |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)